低气味高流动熔喷用聚丙烯树脂的制备及研究

李 杰 徐 萌 康 鹏 张师军 邵静波 徐 凯

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院,北京 100013)

摘 要 利用高熔融指数聚丙烯粉料(100g/10min),加入过氧化物 2.5-二甲基-2.5-双(叔丁基过氧基)己烷(简称 101),分别通过双螺杆挤出机和 BUSS 混炼机进行降解加工,制备高流动、低挥发性有机化合物(VOC)熔喷用聚丙烯。考察了过氧化物 101 添加量、造粒温度、螺杆转速、停留时间对熔融指数、挥发性有机物总量(TVOC)的影响,利用顶空气相色谱质谱联用仪对熔喷料的 VOC 成分进行分析,并在 120℃进行高温脱挥处理,气味大幅降低,制得熔融指数为 1200g/10min、TVOC 为 108μgC/g 的低气味熔喷用聚丙烯。

关键词 熔喷聚丙烯,过氧化物,熔融指数,双螺杆挤出机,BUSS 混炼机,挥发性有机物总量

Study on preparation of low odor high flow melt-blown polypropylene resin

Li Jie Xu Meng Kang Peng Zhang Shijun Shao Jingbo Xu Kai

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, Sinopec, Beijing 100013)

Abstract Through degradation process of high melt index polypropylene powder (100g/10min) added with peroxide 101, high flowability and low volatile organic compounds (VOC) melt-blown polypropylene was prepared in a twin screw extruder and BUSS mixer, respectively. The influence of the addition amount of peroxide 101, pelletizing temperature, screw revolution speed and residence time on the melting index and total volatile organic compound (TVOC) of the products were studied. Headspace-gas chromatography/mass spectrometer (HS-GC/MS) was employed to analyze the VOC components from these melt-blown polypropylene. Melt-blown polypropylene were then devolatilized at 120℃ to reduce the odor dramatically. Therefore, low odor melt-blown polypropylene with melt index of 1200g/10min and TVOC of 108μgC/g could be obtained.

Key words melt blown polypropylene, peroxide, melt index, twin screw extruder, BUSS mixer, TVOC

熔喷用聚丙烯(PP)树脂具有超高熔体流动速率(即熔融指数 MFR,简称熔指),主要用于熔喷无纺布的生产。现阶段,医用防护用品、一次性卫生用品等物品对熔喷无纺布的需求量剧增,对熔喷料的可纺性、低气味提出了更高的要求[1-9]。

目前,生产熔喷用高流动聚丙烯主要有两种方法:一种是采用茂金属催化剂聚合工艺生产超高 MFR 均聚聚丙烯树脂;另外一种是过氧化物降解法,将聚丙烯的大分子链段打断,制备出分子量分布窄而均匀的高流动聚丙烯[10-11]。

茂金属聚丙烯,主要以国外公司生产为主,例如,巴塞尔公司的 Metocene MF650Y、埃克森美孚 Achieve 6936G1 等,国内燕山石化正在进行茂金属熔喷料的工业化试验,取得了一定的进展[12-21]。总体而言,国内熔喷料的生产,仍以造粒时加入过氧化物的降解法为主,常用过氧化物主要有过氧化二叔丁基(DTBP)、2.5-二甲基-2.5-双(叔丁基过氧基)己烷(101),后者因为安全性相对较高,近几年被一些厂家优选使用。过氧化物的添加量是影响熔喷聚丙烯分子量、分子量分布及熔体流动速率的首要因素。一般而言,熔指随着过氧化物用量的增加而升高,流动性变好,但是过氧化物的增加也会引起气味过大、熔喷布强度下降等问题,熔融状态下,聚丙烯和过氧化物的作用时间,也是影响熔指和气味的重要因素。因此,如何优化加工工艺及配方,提高流动性、降低气味和低挥发性有机化合物(VOC)是重要的研究方向。

过去用于熔喷料降解的聚丙烯基料,多为熔指为 3~20g/10min 左右的聚丙烯粉料,随着聚丙烯催化剂和聚合技术的进步,市场上已经开发出了熔指在 100g/10min 左右的聚丙烯粉料,为生产熔喷料提供了更高流动性的基料,可能加入的过氧化物更少就可以实现熔喷料的高流动性,从而降低气味和 VOC 释放量,生产的熔喷布品质更高。因此,有

作者简介:李杰(1979-),男,博士,高级工程师,现从事抗菌塑料、聚烯烃新牌号开发,塑料改性加工研究。

必要进行系统的研究。

本研究通过双螺杆挤出机和 BUSS 混炼机两种共混加工方法,考察生产熔喷聚丙烯的差别。双螺杆挤出机长径比为 40,停留时间相对较长,BUSS 混炼机为二阶往复式单螺杆,混炼能力强,长径比 20,停留时间较短,考察不同规格、不同长径比的加工设备生产熔喷聚丙烯的差别。进一步考察了过氧化物(降解剂 101)含量、加工温度、停留时间和熔喷料后处理对熔指和挥发性有机物总量(TVOC)的影响,找出了影响熔喷料性能的主要因素,确定了最为合适的工艺条件。

1　实验部分

1.1　原料与设备

聚丙烯粉料(熔融指数 MFR 为 100g/10min),市售;降解助剂 Trigonox 101,阿克苏诺贝尔公司;抗氧剂为 225 复合助剂(1010 与 168 按 1∶1 质量比复配),临沂三丰化工有限公司。

双螺杆挤出机(ZSK-40 型,螺杆直径 40mm,螺杆长径比 40),德国 WP 公司;BUSS 混炼机(MSK-30 型,螺杆直径 30mm,螺杆长径比 40),瑞士 BUSS 公司;熔融指数测试仪(MP600 型),美国 Tinius Olsen 公司;顶空气相色谱质谱联用仪(GC/MS,7890B-5977A 型),安捷伦科技有限公司。

1.2　熔喷聚丙烯的制备

将聚丙烯、过氧化物 101、抗氧剂按照设计比例加入低速搅拌器机中进行搅拌,预混 1～2min;然后,将所得预混料分别加入 BUSS 混炼机和双螺杆挤出机进行挤出造粒。BUSS 混炼机的造粒温度为 150～195℃,双螺杆挤出机造粒温度为 190～240℃,将挤出的粒料于 90～120℃烘干,进行熔融指数和 TVOC 测试。

1.3　分析测试

使用熔融指数测试仪,按照 GB/T 3682—2000 规定进行 MFR 测试,测试温度 230℃,负荷 2.16kg,使用小口模塞;将熔喷聚丙烯颗粒在真空干燥箱(80℃)中干燥 2h,分别取 1±0.01g 试样放进 10mL 的顶空瓶中,利用高纯氦气充分置换瓶内的空气,在 120℃下加热 5h 后通过自动进样器使顶空瓶顶部的气体自动进样,进行 GC/MS 分析。

2　结果与讨论

2.1　BUSS 混炼机的实验分析

BUSS 混炼机为小型加工设备,剪切混炼能力较强,物料停留时间较短。主要用其探索了不同降解助剂配方下,捏合温度和螺杆转速对熔喷料性能的影响。调整温度过程中发现,螺杆温度超过 200℃后,材料降解严重,不能拉条切粒。主要实验条件及测试结果见表 1。

表 1　BUSS 混炼机实验条件及结果

编号	101 含量/‰	模头温度/℃	主机温度/℃	转速/(r·min^{-1})	停留时间/s	MFR/(g·10min^{-1})	TVOC/(μgC·g^{-1})
B1	4	150	195	450	27	600	1400
B2	4	150	195	200	52	580	1829
B3	6	150	180	400	32	970	2045
B4	7	150	180	450	27	1460	2318
B5	7	150	180	200	52	1380	2839
B6	7	150	190	450	27	1420	2327
B7	7	150	190	200	52	1230	2739

注:101 含量为质量分数,下同。

在 BUSS 混炼机实验条件下,降解剂 101 含量对熔喷料 MFR 的影响见图 1。

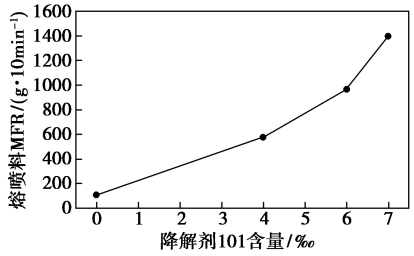

图 1　降解剂 101 含量对熔喷料 MFR 的影响

由表 1 和图 1 可见,降解剂 101 含量对熔喷料 MFR 的影响较大,随着降解剂 101 含量的提高,熔喷料的 MFR 不断提高,当降解剂 101 含量达到 7‰ 时,熔喷料的 MFR 可以达到 1400g/10min 左右。

由表 1 还可以看出,对于 B4～B7 来说,在 180～190℃的温度范围内,温度对熔喷料 MFR 的影响并不明显,提高温度对提高熔喷料的 MFR 并没有太大的作用。

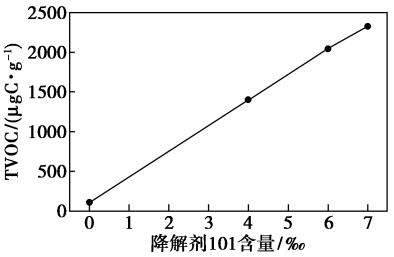

图 2　降解剂 101 含量对熔喷料 TVOC 的影响

在 BUSS 混炼机实验条件下,进一步考察降解

剂 101 含量对熔喷料 TVOC 的影响，结果见图 2。由图可见，101 含量对熔喷料 TVOC 释放的影响很大，当 101 含量仅为 4‰时，TVOC 就达到了 1400μgC/g 以上，其后随着 101 含量的提高，熔喷料的 TVOC 还会继续增大。不经后处理，无法达到使用要求。

2.2 双螺杆挤出机实验分析

双螺杆挤出机(WP-40 型)的螺杆长径比为 40，保证了挤出过程中较高的混合效率和反应时间，首先对比了降解剂 101 含量对熔喷料 MFR 和 TVOC 的影响，实验条件及结果见表 2。

表 2 双螺杆实验条件及结果

编号	101 含量/‰	加工温度/℃	螺杆转速/(r·min^{-1})	停留时间/s	MFR/(g·10min^{-1})	TVOC/(μgC·g^{-1})
W1	4	190～240	50	90	644	—
W2	5	190～240	50	90	1050	1497
W3	6	190～240	50	90	1400	1625
W4	7	190～240	50	90	1850	—

在双螺杆挤出机实验条件下，降解剂 101 含量对熔喷料 MFR 的影响见图 3。由图可见，随着 101 含量的增加，熔喷料的 MFR 也呈现不断提高的趋势。而且采用双螺杆挤出机(WP-40 型)设备加工，熔喷料的 MFR 高于 BUSS 混炼机，这是因为：首先采用的加工温度高于 BUSS，而且采用双螺杆挤出机(WP-40)在较高的温度下也能进行熔喷料的加工；其次，双螺杆挤出机(WP-40)的螺杆长径比较大，挤出能力强，有助于螺杆内反应完全。

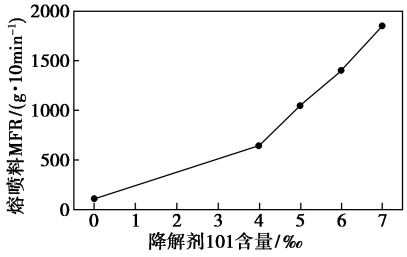

图 3 降解剂 101 含量对熔喷料 MFR 的影响

当降解剂 101 含量为 6‰时，熔喷料的 MFR 即可达到 1400g/10min。其后，继续增加降解剂 101 含量，虽然熔喷料的 MFR 还可以继续增大，但加工难度增加，出现断丝现象。因此选择 101 含量在 5‰～6‰之间。

在双螺杆挤出机实验条件下，进一步细化降解剂配方，将降解剂 101 含量分别设置为 5‰、5.5‰、5.7‰和 6‰。具体实验条件和结果见表 3 和图 4。

表 3 细化降解剂配方下，双螺杆实验条件和结果

编号	101 含量/‰	加工温度/℃	螺杆转速/(r·min^{-1})	停留时间/s	MFR/(g·10min^{-1})	TVOC/(μgC·g^{-1})
W5	5.0	190～240	50	90	900	—
W6	5.5	190～240	50	90	1030	1936
W7	5.7	190～240	50	90	1200	—
W8	6.0	190～240	50	90	1300	2122

由表 3 和图 4 可见，随着降解剂 101 含量的增加，熔喷料的 MFR 和 TVOC 都呈增大趋势。另外，由图 4 还可见，当降解剂 101 含量为 5.7‰时，熔喷料的 MFR 能够达到 1200g/10min 以上，而且在此条件之下，整个加工过程比较顺利，无断丝等现象出现。

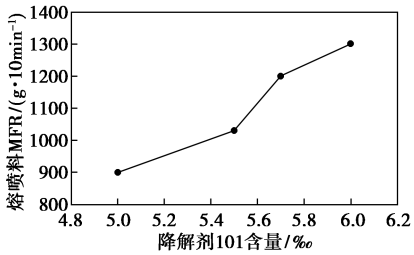

图 4 降解剂 101 含量(细化配方)对熔喷料 MFR 的影响

综上所述，加工后的熔喷料聚丙烯粒子如果不经后处理，TVOC 均大于 1400μgC/g，而且加工后气味儿较大，均无法达到高品质熔喷原料的使用要求，因此接下来针对 VOC 的主要成分进行了剖析，并且研究了降低 TVOC 的方法。

2.3 TVOC 降低方案研究

2.3.1 TVOC 成分分析

使用顶空气相色谱质谱联用仪(双检测器)对熔喷料的 TVOC 成分进行分析，发现熔喷料聚丙烯中 TVOC 主要由近 70%(wt，质量分数，下同)的丙酮、叔丁醇等含氧基团化合物、少量烷烃和烯烃类组成。其中叔丁醇(43%)、丙酮(8%)、醚 $C_6H_{14}O$(4.5%)、C5 醇(7.1%)、氢过氧化物 $C_8H_{18}O_4$(3.9%)和 $C_8H_{16}O_2$(2.5%)。

这些 TVOC 成分大多为低沸点易挥发物质，因此选用高温脱除法进行 VOC 的脱除实验。

2.3.2 TVOC 脱除方法研究

首先采用高温脱除法对两种熔喷料进行处理，处理温度为 120℃，处理时间为 1～4h，结果见图 5。由图可见，对于降解剂 101 含量在 6‰及以下的熔

喷料,开始时 TVOC 含量随处理时间的延长大幅下降,当处理时间大于 2h 后,TVOC 含量逐渐趋于平衡,处理 4h 后,TVOC 数值可降至 200μgC/g,气味也大幅降低。

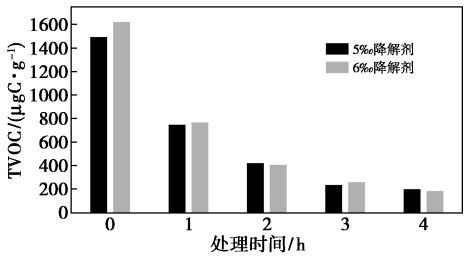

图 5　高温脱除对熔喷料 TVOC 的影响

进一步采用深度脱除法对批次中 TVOC 含量最高的熔喷料进行了处理,该原料初始 TVOC 为 2327μgC/g,处理温度为 120℃,处理时间为 2～4h,期间用一定风量进行鼓风,结果见图 6。由图可见,深度脱除法的脱除效果比高温脱除法更为优秀,仅处理 2h 后,TVOC 就从 2327μgC/g 降至 108μgC/g,而且熔喷料的气味也大幅下降,可以达到市场使用要求。

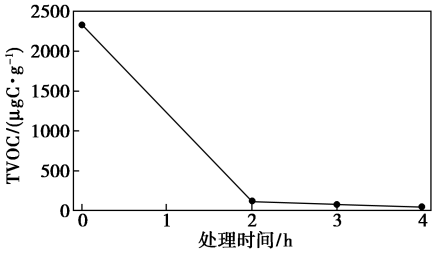

图 6　深度脱除对熔喷料 TVOC 的影响

3　结论

(1)针对熔指 100g/10min 左右的基础聚丙烯粉料进行了熔喷料配方研究,发现降解剂 101 含量为 5.7‰时,可以得到熔指为 1200g/10min 的聚丙烯熔喷料,同时也能保证熔喷料加工过程顺利进行。

(2)对不同设备的加工效果和加工工艺进行了研究,发现采用长径比较大的双螺杆设备,以及较高的加工温度更有利于熔喷料的生产和加工。

(3)未经处理的熔喷料粒子 TVOC 含量较高,均在 1400μgC/g 以上,主要有近 70%的丙酮、叔丁醇等含氧基团化合物、少量烷烃和烯烃类 TVOC 组成,且气味较大。

(4)通过在 120℃下,进行 2h 以上的深度脱除处理,可将 TVOC 降至 108μgC/g,气味大幅降低,得到低气味、低 TVOC 的熔喷原料。

参考文献

[1] 芦尝椿.聚丙烯纤维技术的新进展及国内现状[J].合成纤维,2000,29(4):5-97.

[2] 马良海.聚丙烯在熔喷无纺布中的应用[J].现代塑料加工应用,2007,19(4):59-61.

[3] 倪冰选,张鹏,朱锐钿.口罩用聚丙烯熔喷非织造布过滤性能的研究[J].合成纤维工业,2015,38(5):72-75.

[4] 张煌忠.熔喷非织造材料在空气过滤领域的技术发展研究[J].盐城工学院学报(自然科学版),2015,28(5):56-60.

[5] 石艳锦,封严,李瑞欣.甲基丙烯酸酯接枝改性熔喷聚丙烯非织造布制备及性能研究[J].化工新型材料,2013,41(7):54-56.

[6] 石波,安树林.熔喷法聚丙烯非织造布滤材[J].天津纺织技术,2003,41(1):25-28.

[7] 凌昊,沈本贤,陈新忠.熔喷聚丙烯非织造布对不同原油的吸油效果[J].油气储运,2005,24(5):24-27.

[8] 靳向煌,周坚.热熔粘合聚丙烯熔喷非织造布的结构与性能[J].中国纺织大学学报,1990,16(5):155-161.

[9] 欧璐,韩建,朱斐超,等.二氧化硅气凝胶/聚丙烯熔喷非织造材料的制备及性能研究[J].现代纺织技术,2018,26(3):8-12.

[10] 田卫东,梁晓刚.聚丙烯熔喷无纺布专用料挤出设备及工艺研究[J].橡塑技术与装备(塑料),2015,42(2):60-62.

[11] 韩国军.熔喷法非织造布技术的新发展[J].新材料与新技术,2018,44(5):62.

[12] 张小霞,吴虹晓,李云,等.负离子聚丙烯熔喷法非织造材料的制备及性能[J].现代丝绸科学与技术,2016,31(5):161-165.

[13] Shambaugh B R, Papavassiliou D V, Shambaugh R L. Modifying air fields to improve melt blowing[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(8): 3472-3482.

[14] Wang Y, Wang X. Numerical analysis of new modified melt-blowing dies for dual rectangular jets[J]. Polymer Engineering and Science, 2014, 54(1): 110-116.

[15] Brochocka A, Majchrzycka K, Makowski K. Modified melt-blown nonwovens for respiratory protective devices against nanoparticles[J]. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 2013, 21(4): 106-111.

[16] 李顺希,杨革生,邵惠丽.熔喷法非织造技术的特点与发展趋势[J].产业用纺织品,2012(11):1-5.

[17] 李春花,徐纪纲,程春祖,等.熔喷法制备纤维素非织造布[J].高分子材料科学与工程,2015,31(2):165-170.

[18] 武松梅,袁传刚.非织造材料孔径与过滤性能关系的研究[J].产业用纺织品,2010,28(1):12-14.

[19] 王延熹.国外非织造滤料发展现状与前景[J].产业用纺织品,2000,18(1):1-5.

[20] 周凤飞.茂金属丙烯聚合物及其在非织造布中的应用[J].非织造布,1997(2):45-46.

[21] 王涛.熔喷专用聚丙烯树脂的研发和性能表征合成树脂及塑料[J].合成树脂及塑料,2013,30(6):1-5.

收稿日期:2020-03-26